



## PATENTSCHRIFT

1 162 630

BEST AVAILABLE COPY

Deutsche Kl.: 46 a6 - 7

Nummer: 1 162 630

Aktenzeichen: E 20405 IV d / 46 a6

Anmeldetag: 6. Januar 1961

Auslegetag: 6. Februar 1964

Ausgabetag: 24. September 1964

Patentschrift weicht von der Auslegeschrift ab

## 1

Für diese Anmeldung werden die Prioritäten vom 19. Januar, 3. Mai, 9. Mai und 19. August 1960 aus den USA.-Patentanmeldungen Serial Nos. 3 260, 26 407, 27 525, 50 569 und 50 570 in Anspruch genommen.

Die Erfindung betrifft Erdöldestillat-Treib- oder -Brennstoffe, insbesondere Heizöle und Dieseltreibstoffe, Leuchtöl und Turbinendüsentreibstoffe für Flugzeuge, die ein verbessertes Tieftemperaturverhalten aufweisen.

Mit steigender Verwendung von Kohlenwasserstofftreib- und -brennstoffen aller Art ist in Gegenden, die tiefen Temperaturen ausgesetzt sind, eine ernste Schwierigkeit entstanden, die auf das Verhalten der Treib- und Brennstoffe in der Kälte zurückzuführen ist. Besonders ernste Probleme bestehen bei Heizölen, Diesel- und Düsentreibstoffen, die zu hohe Stockpunkte haben und daher zu Verteilungsschwierigkeiten und/oder Betriebsschwierigkeiten führen. So wird z. B. die Verteilung von Heizölen durch Pumpen oder Abhebern bei Temperaturen in der Gegend des Stockpunktes des Öles schwierig oder unmöglich. Außerdem läßt sich die Strömung des Öles durch die Filter bei derartigen Temperaturen nicht mehr aufrechterhalten, was zum Versagen der betreffenden Anlage führt.

Ferner hat das Tieftemperaturverhalten von Erdöldestillat-Treib- und -Brennstoffen eines Siedebereiches von 120 bis 427°C in den letzten Jahren infolge des steigenden Bedarfs nach solchen Treib- und Brennstoffen in subarktischen Gebieten und infolge der Entwicklung der Turbinendüsenflugzeuge, die in Höhen fliegen können, wo Temperaturen von -45°C oder darunter vorkommen, steigende Beachtung gefunden.

Es ist bekannt, zu Schmierölen Stockpunkterniedriger zuzusetzen. Diese Schmierölzusätze werden meist durch Alkylierung von Benzol oder Naphthalin oder Derivaten derselben, durch Polymerisation niedermolekularer Methacrylsäureester oder durch Kondensationspolymerisation hergestellt.

Die am besten bekannten Stockpunkterniedriger für Schmieröle werden entweder durch Kondensieren aromatischer Verbindungen mit langkettigen Paraffinen, wie Wachs, oder durch Kondensieren olefinisch ungesättigter Ester hergestellt. Insbesondere sind als Stockpunkterniedriger für Schmieröle auch hydroxylgruppenhaltige Polymerisate bekannt, die durch praktisch vollständige Hydrolyse eines Mischpolymerisats aus einem langkettigen  $\alpha$ -Olefinkohlenwasserstoff mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen im Molekül und einem Vinylester einer niederen Fettsäure erhalten werden.

Erdöldestillat-Treib- und -Brennstoff von einem Siedebereich zwischen 120 und 400°C

Patentiert für:

Esso Research and Engineering Company,  
Elizabeth, N. J. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr. W. Kühl, Patentanwalt,  
Hamburg 36, Esplanade 36a

Als Erfinder benannt:

Stephan Ilnyckij,  
John L. Tiedje, Sarnia, Ontario (Kanada)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 19. Januar 1960 (Nr. 3260)  
V. St. v. Amerika vom 3. Mai 1960 (Nr. 26 407)  
V. St. v. Amerika vom 9. Mai 1960 (Nr. 27 525)  
V. St. v. Amerika vom 19. August 1960  
(Nr. 50 569 und Nr. 50 570)

## 2

Die stockpunkterniedrigende Wirkung aller dieser bekannten Schmierölzusätze auf Erdöldestillat-Treib- und -Brennstoffe ist jedoch nicht zufriedenstellend.

Die Erdöldestillat-Treib- oder -Brennstoffe von einem Siedebereich zwischen 120 und 400°C enthalten erfindungsgemäß ein Mischpolymerisat aus Äthylen und einem Vinylester einer Fettsäure mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül, das ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 5000, vorzugsweise zwischen 1000 und 3000, aufweist. Beispiele für Monomere, deren Mischpolymerisation mit Äthylen gemäß der Erfindung zu Stockpunkterniedrigern führt, sind Buttersäurevinylester, Valeriansäurevinylester, Capronsäurevinylester, Önanthsäurevinylester, Caprylsäurevinylester, Pelargonsäurevinylester, Caprinsäurevinylester, Laurinsäurevinylester und Stearinsäurevinylester.

Allgemein kann der Anteil des ungesättigten Monomeren in dem Mischpolymerisat im Bereich von 1 bis 50% variieren, und in gewissen Fällen können sogar größere Mengen bis zu 60% verwendet werden. Im Falle von Buttersäurevinylester und Valeriansäurevinylester soll der Anteil an dem Ester im Mischpolymerisat vorzugsweise 14 Molprozent nicht überschreiten und insbesondere zwischen 0,6 und 10 Mol-

prozent liegen, während im Falle der Capronsäure-, Pelargonsäure- und Caprinsäureester die Menge des Monomeren vorzugsweise im Bereich von 7 bis 15 Molprozent und insbesondere bei 11 Molprozent liegt.

Die polymeren Stockpunktniedriger können erfindungsgemäß zusammen mit den verschiedensten anderen Zusätzen angewandt werden, die man üblicherweise den obengenannten Treib- und Brennstoffen beigibt. Typische Zusätze dieser Art sind Rostinhibitoren, Antiemulgiertmittel, Korrosionsinhibitoren, Oxydationsverzögerer, Dispergiertmittel, Farbstoffe, Farbstoffstabilisatoren, Trübungsinhibitoren und antistatische Mittel. Oft ist es zweckmäßig, Zusatzkonzentrate herzustellen und auf diese Weise dem betreffenden Treib- oder Brennstoff sämtliche Zusätze auf einmal hinzuzufügen.

Die Molekulargewichte der Mischpolymerisate werden nach der Methode von K. R a s t (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 55 [1922], S. 1051 und 3727) bestimmt.

Die oben beschriebenen Mischpolymerisate werden dem Erdöldestillat-Treib- und -Brennstoff vom Siedebereich 120 bis 400°C in Konzentrationen im Bereich von etwa 0,002 bis 0,2, vorzugsweise von etwa 0,01 bis 0,05 Gewichtsprozent zugesetzt.

Überraschenderweise haben diese Mischpolymerisate von niedrigem Molekulargewicht keine Wirkung auf die Stockpunkte von Schmierölen, was auf den Unterschied in der Struktur zwischen den in Schmierölen enthaltenen Wachsen und den in Destillaten mittlerer Siedelage enthaltenen Wachsen hindeutet.

Die Mischpolymerisate von niedrigem Molekulargewicht können nach jedem beliebigen bekannten Verfahren mit Hilfe von Peroxyden hergestellt werden. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, zuerst ein Polymerisationsprodukt von höherem mittlerem Molekulargewicht herzustellen und aus diesem dann ein Produkt zu gewinnen, welches ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 1000 bis 3500 besitzt. Da solche Polymerisationsprodukte normalerweise aus Gemischen von Mischpolymerisaten bestehen, deren Molekulargewichte über einen weiten Bereich verteilt sind, besteht ein gutes Verfahren zur Gewinnung desjenigen Teiles des Produktes, der Molekulargewichte im Bereich von 1500 bis 3000 aufweist, darin, das Produkt mit einem Lösungsmittel, wie n-Heptan oder Methyläthylketon, zu extrahieren. Andere Methoden zur Gewinnung von Polymerisaten von niedrigem Molekulargewicht sind der thermische Abbau von Polymerisaten von hohem Molekulargewicht oder die Behandlung von Polymerisaten von hohem Molekulargewicht mit Ozon, um die Polymerketten zu zerbrechen. Weitere Methoden sind dem Fachmann bekannt.

Ein sehr vorteilhaftes Verfahren besteht darin, die Mischpolymerisation in Lösung in Benzol unter Verwendung von Di-tert.-butylperoxyd als Erreger bei einer Temperatur im Bereich von etwa 127 bis 204°C durchzuführen. Die bevorzugte Temperatur liegt im Bereich von 143 bis 163°C, z. B. bei etwa 150°C. Der Druck liegt im Bereich von etwa 42 bis 105, vorzugsweise von 56 bis 70 kg/cm<sup>2</sup> und kann z. B. 63 kg/cm<sup>2</sup> betragen. Der Autoklav oder die sonstige Vorrichtung, die das Lösungsmittel, den Erreger und den Vinylester, enthält, wird etwa dreimal mit Stickstoff und zweimal mit Äthylen ausgespült und dann mit so viel Äthylen beschickt, daß beim Erhitzen auf die Reaktionstemperatur der gewünschte Druck entsteht. Während der Mischpolymerisation wird jedes-

mal, wenn der Druck um etwa 6,8 atü gefallen ist, weiteres Äthylen zugesetzt. Die Mischpolymerisation wird als vollständig betrachtet, wenn der stündliche Druckabfall geringer als 3,4 atü ist. Dann werden das Lösungsmittel und das nicht umgesetzte Monomere im Vakuum von dem Produkt abgetrieben.

Nach einem bevorzugten Verfahren werden bessere Ergebnisse erzielt, wenn man das Monomere und bzw. oder den Katalysator während der Reaktion stufenweise zusetzt.

Für die Herstellung der Mischpolymerisate wird hier Patentschutz nicht beansprucht.

Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Stockpunktniedrigers kann z. B. folgendermaßen durchgeführt werden: Das Reaktionsgefäß wird mit 400 cm<sup>3</sup> Benzol beschickt, dann auf etwa 150°C erhitzt und unter einen Äthylen-Druck von 63 kg/cm<sup>2</sup> gesetzt.

Hierauf wird der Vinylester, verdünnt mit 150 cm<sup>3</sup> Benzol und außerdem eine Lösung von 15 cm<sup>3</sup> Di-tert.-butylperoxyd in 105 cm<sup>3</sup> Benzol zugesetzt.

Der Vinylester wird gleichmäßig im Verlaufe von 2 Stunden, das Di-tert.-butylperoxyd gleichmäßig im Verlaufe von 3 Stunden zugesetzt.

Nach Zugabe der Reaktionsteilnehmer einschließlich des Katalysators wird 1/2 Stunde wärmebehandelt und das Gemisch dann auf 66°C erkalten gelassen. Diese Temperatur liegt unter dem Siedepunkt des Benzols. Das Produkt wird dann aus dem Reaktionsgefäß entfernt und das Benzol abgetrieben.

Typische Destillatbrennstoffe von einem Siedebereich zwischen 120 und 400°C, denen die erfindungsgemäßen Zusätze beigegeben werden können, sind Heizöle mittlerer Siedelage. Diese Brennstoffe sind vom technischen Gütegrad und besitzen die folgenden typischen Kennwerte:

#### Zusammensetzung

Destillatgasöl .....	40
Katalytisch gespaltenes Gasöl ....	60

#### Kennwerte

Spezifisches Gewicht .....	0,8811
ASTM-Stockpunkt ohne Zusatz, °C	-6,7
Flammpunkt nach P e n s k y —	
M a r t i n, °C .....	89
ASTM-Destillation, °C	
Siedebeginn .....	203
10 % .....	255,5
50 % .....	296,5
90 % .....	322
Siedende .....	340

Die durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Zusätze erzielbaren Vorteile ergeben sich aus den folgenden Tabellen. Alle darin angegebenen Stockpunkte sind nach der ASTM-Prüfnorm D-97-47 bestimmt.

Eine Anzahl von Prüfungen wird mit verschiedenen Mischpolymerisaten in einem Gemisch aus gleichen Anteilen ungespaltenen und gespaltenen Gasöls ausgeführt. Das ungespaltene Gasöl siedet im Bereich von etwa 177 bis 371°C, das gespaltene im Bereich von etwa 177 bis 343°C. Das Gemisch hat einen Stockpunkt von -6,7°C. Die verschiedenen Polymerisate sind bei verschiedenen Drücken und sonstigen unterschiedlichen Arbeitsbedingungen hergestellt. Wie bereits erwähnt, sind die kritischen Faktoren hinsichtlich der Polymerisate ihr Molekulargewicht und die Konzentration an Caprinsäurevinylester im Mischpolymerisat. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I

Synthese und stockpunkterniedrigende Wirksamkeit von Mischpolymerisaten  
aus Äthylen und Caprylsäurevinylestern

Synthesebedingungen: 61,2 atü; 149°C; gelöst in 655 cm<sup>3</sup> Benzol; Fassungsvermögen des Reaktionsgefäßes 3,785 l

	Versuch Nr.				
	1	2(1)	3(2)	4	5
Vinylester .....	n-Caprylsäureester	2-Äthylcapronsäureester			
Vinylester, g .....		200			277
Vinylester, g/Min. ....		1,66			2,3
Di-tert.butylperoxyd, g .....		11,9			11,9
Di-tert.butylperoxyd, g/Min. ....		0,066			0,066
Mischpolymerisationsdauer, Stunden .....		3,5			3,5
Produkt					
Ausbeute, g .....	423	unlöslich in Benzol und Phenanthren	573	461	548
Mischpolymerisat, g/g Peroxyd .....	35,5		48,2	38,7	46,0
Caprylsäurevinylester, Gewichtsprozent ..	47,3		50,5	43,0	34,9
Caprylsäurevinylester, Molprozent .....	13,1		14,3	10,9	8,0
Molekulargewicht .....	1780		3570	2657	3030
ASTM-Stockpunkt <sup>(3)</sup> , °C					
0,015% Mischpolymerisat .....	-26	-15	-20,5	-20,5	-12
0,025% Mischpolymerisat .....	-45,5	-20,5	-26	-43	-31,5

(1) 102 atü.

(2) 81,5 atü.

(3) Gemisch aus gleichen Anteilen ungespaltenen und gespaltenen Gasöles; ASTM-Stockpunkt -6,7°C.

Aus den obigen Werten ergibt sich, daß die wirksamsten Stockpunkterniedriger die Mischpolymerisate Nr. 1 und 4 sind. In einer Konzentration von 0,025 Gewichtsprozent drückt das Mischpolymerisat Nr. 1, welches 47,3 Gewichtsprozent n-Caprylsäurevinylester enthält, den Stockpunkt des Bezugsöles von -6,7 auf -45,5°C herab. Einen ähnlichen Wirkungsgrad zeigt das Mischpolymerisat Nr. 4, welches 43 Gewichtsprozent 2-Äthylcapronsäurevinylester enthält. Es ist

zu beachten, daß das Mischpolymerisat des Esters der verzweigt-kettigen Säure ein Molekulargewicht von 2650 und das unter den gleichen Verfahrensbedingungen hergestellte Mischpolymerisat des Esters der geradkettigen Säure ein Molekulargewicht von 1780 hat. Die Mischpolymerisate Nr. 3 und 5, die 50,5 bzw. 34,9 Gewichtsprozent 2-Äthylcapronsäurevinylester enthalten, üben eine geringere stockpunkterniedrigende Wirkung auf das Bezugsöl aus.

Tabelle II

Stockpunkterniedrigende Wirksamkeit von Mischpolymerisaten  
aus Äthylen und Buttersäurevinylester bzw. Valeriansäurevinylester

Synthesebedingungen: 61,2 atü; 149°C; gelöst in 655 cm<sup>3</sup> Benzol; Fassungsvermögen des Reaktionsgefäßes 3,785 l

	Versuch Nr.				
	1	2	3	4	5
Vinylester .....	Buttersäurevinylester				Valeriansäurevinylester
Vinylester, g .....	100	183	316,3	500	200
Vinylester, g/Min. ....	0,83	1,52	2,63	4,17	1,67
Di-tert.butylperoxyd, g .....			11,9		11,9
Di-tert.butylperoxyd, g/Min. ....			0,066		0,066
Mischpolymerisationsdauer, Stunden .....			3,5		3,5
Produkt					
Ausbeute, g .....	368	456,3	606	847	407
Mischpolymerisat, g/g Peroxyd .....	30,9	38,3	50,9	7,12	34,2
Vinylester, Gewichtsprozent .....	17,6	25,2	31,7	41,2	29,7
Vinylester, Molprozent .....	5,0	7,6	10,2	14,7	8,5
Molekulargewicht .....	—	2056	2280	3700	2300
ASTM-Stockpunkt*, °C					
0,015 Gewichtsprozent Mischpolymerisat	-17,8	-17,8	-9,4	-6,4	-23,5
0,025 Gewichtsprozent Mischpolymerisat	-23,5	-34,5	-12	-6,7	-54

\* Gemisch aus gleichen Teilen ungespaltenen und gespaltenen Sarnia-Gasöles; ASTM-Stockpunkt -6,7°C.

Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß die wirksamsten Stockpunkterniedriger die Mischpolymerisate Nr. 2 und 5 sind. In einer Konzentration von 0,025 Gewichts-

prozent drückt das Mischpolymerisat Nr. 2, welches 7,6 Molprozent Buttersäurevinylester enthält, den Stockpunkt des Bezugsöles von -6,7 auf -34,5°C

herab. Ein noch wirksames Mischpolymerisat ist dasjenige des Versuchs Nr. 5, welches 8,5 Molprozent Valeriansäurevinylester enthält. In einer Konzentration von 0,025 Gewichtsprozent drückt dieses Mischpolymerisat den Stockpunkt des Bezugsöles auf  $-54^{\circ}\text{C}$

herab. Beide Mischpolymerisate besitzen Molekulargewichte von etwa 2000 bis 2300. Im Gegensatz dazu hat das Mischpolymerisat vom Molekulargewicht 3700, welches 14,7 Molprozent Buttersäurevinylester enthält, keinen Einfluß auf den Stockpunkt des Bezugsöles

Tabelle III

Synthese und stockpunktniedrigende Wirksamkeit von Mischpolymerisaten aus Äthylen und Laurinsäurevinylester  
Mischpolymerisationsbedingungen: 61,2 atü;  $149^{\circ}\text{C}$ ; gelöst in  $655\text{ cm}^3$  Benzol; Fassungsvermögen des Reaktionsgefäßes 3,785 l

	Versuch	
	A	B
Laurinsäurevinylester, g	100	250
Laurinsäurevinylester, g/Min.	0,84	2,08
Di-tert.butylperoxyd, g		11,9
Di-tert.butylperoxyd, g/Min.		0,066
Mischpolymerisationsdauer, Stunden		3,5
Produkt		
Ausbeute, g	364	491
Mischpolymerisat, g/g Peroxyd	30,6	41,3
Vinylester, Gewichtsprozent	24,0	39,0
Vinylester, Molprozent	3,8	7,3
Molekulargewicht	1630	1360
ASTM-Stockpunkt*, $^{\circ}\text{C}$		
0,015 Gewichtsprozent Mischpolymerisat	-15	-37
0,025 Gewichtsprozent Mischpolymerisat	-23,5	-56,5

\* Bezugsöl; Gemisch aus gleichen Anteilen ungespaltenen und gespaltenen Gasöles; ASTM-Stockpunkt  $-6,7^{\circ}\text{C}$ .

Aus den obigen Werten ergibt sich, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Mischpolymerisate sehr wirksame Stockpunktniedriger für Destillate mittlerer Siedelage sind. Man ersieht daraus ferner, daß der Gehalt des Mischpolymerisats an Laurinsäurevinylester kritisch ist; z. B. wird der Stockpunkt bei Anwendung eines Mischpolymerisats, welches 24 Gewichtsprozent Laurinsäurevinylester enthält, in einer Konzentration von 0,025 Gewichtsprozent von

$-6,7$  auf  $-23,5^{\circ}\text{C}$  herabgedrückt. Verwendet man andererseits ein Mischpolymerisat, welches 39 Gewichtsprozent Laurinsäurevinylester enthält, in einer Konzentration von nur 0,015 Gewichtsprozent, so wird der Stockpunkt auf  $-37^{\circ}\text{C}$  herabgesetzt, während er bei einer Konzentration von 0,025 Gewichtsprozent an dem gleichen Mischpolymerisat auf  $-56,5^{\circ}\text{C}$  herabgesetzt wird.

Tabelle IV

Synthese und stockpunktniedrigende Wirksamkeit von Mischpolymerisaten aus Äthylen und Vinylestern  
Mischpolymerisationsbedingungen:  
61,2 atü;  $149^{\circ}\text{C}$ ; gelöst in  $655\text{ cm}^3$  Benzol; Fassungsvermögen des Reaktionsgefäßes 3,785 l

	Vinylester			n-Caprinsäure- ester
	Capronsäureester			
Vinylester, g	50	150	300	88
Vinylester, g/Min.	0,42	1,25	2,5	0,73
Di-tert.butylperoxyd, g			11,9	
Di-tert.butylperoxyd, g/Min.			0,066	
Mischpolymerisationsdauer, Stunden			3,5	
Produkt				
Ausbeute, g	306	373	459	301
Mischpolymerisat, g/g Peroxyd	25,7	31,3	38,6	25,3
Vinylester, Gewichtsprozent	9,9	25,4	45,6	15,6
Vinylester, Molprozent	2,1	6,3	11,3	2,5
Molekulargewicht	1740	1620	1155	1390
ASTM-Stockpunkt*, °C				
0,015 Gewichtsprozent Mischpolymerisat	−12	−17,8	−17,8	−15
0,025 Gewichtsprozent Mischpolymerisat	−15	−29	−45,5	−23,5

\* Bezugsöl: Gemisch aus gleichen Teilen ungespaltenen und gespaltenen Gasöles; ASTM-Stockpunkt  $-6,7^{\circ}\text{C}$ .

Molekular-  
gewicht 3700,  
ter enthält,  
Bezugsöles.

Aus den obigen Werten ergibt sich, daß die Stock-  
punkte von Destillaten mittlerer Siedelage durch den  
erfindungsgemäßen Zusatz von Mischpolymerisaten  
der oben angegebenen Molekulargewichte und Mole-  
külstrukturen in sehr wirksamer Weise herabgesetzt 5  
werden.

#### Patentansprüche:

1. Erdöldestillat-Treib- oder -Brennstoff von  
einem Siedebereich zwischen 120 und 400°C, 10  
dadurch gekennzeichnet, daß er ein  
Mischpolymerisat aus Äthylen und einem Vinyl-

ester einer Fettsäure mit 4 bis 18 Kohlenstoff-  
atomen im Molekül enthält, das ein Molekular-  
gewicht zwischen 1000 und 5000, vorzugsweise  
zwischen 1000 und 3000, aufweist.

2. Treib- oder Brennstoff nach Anspruch 1, da-  
durch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat  
den Vinylester in Mengen von 1 bis 60 Gewichts-  
prozent enthält.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 014 785;  
USA.-Patentschrift Nr. 2 800 453.

idet man  
39 Ge-  
in einer  
zent, so  
während  
tsprozent  
5°C her-

nylestern

51

orinsäure-  
ester

8  
0,73

1 -  
5,3  
5,6  
2,5  
)

5  
3,5